

千葉市の水域における有機フッ素化合物調査 (第 14 報)

都築 康平、石渡 慶秀、中嶋 尚隆、武蔵 沙織

(環境保健研究所 環境科学課)

要 旨 有機フッ素化合物 (PFAS) 調査を 2008 年度から行っており、2022 年度は前年度に引き続き夏季及び冬季に市内 10 地点の調査を行った。その結果、PFOS と PFOA の濃度は、ともに 2021 年度と比較して概ね横ばいであった。PFOS 濃度は、暗渠で夏季は最大値 (33ng/L) を示し、事業所付近で冬季は最大値 (48ng/L) を示した。一方で、PFOA 濃度は、六方で夏季、冬季ともに最大値 (夏季: 30ng/L、冬季 29ng/L) を示した。また、市内の一般廃棄物最終処分場の調査を行った。その結果、PFOS 及び PFOA の指針値について、放流水ではいずれも超過は無かった。

Key Words : PFAS, 実態調査, 処分場

1. はじめに

ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) およびペルフルオロオクタン酸 (PFOA) をはじめとする有機フッ素化合物 (PFAS) は、フッ素樹脂製造時の補助剤、撥水・撥油剤、泡消火剤として広く利用されているが、難分解性による環境への残留性と生物への蓄積性¹⁾が問題となっている。PFOS については、2010 年 4 月、その塩並びにペルフルオロオクタンスルホン酸フルオリド (PFOSF) とともに「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律 (化審法)」の第一種特定化学物質に指定され、製造、輸入が原則禁止されたほか、2018 年 2 月にはエッチング剤など第一種特定化学物質を使用することのできる用途も削除されている。PFOA については、2019 年 5 月に、PFOA とその塩および PFOA 関連物質が残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs 条約) の附属書 A (廃絶) に追加され、2021 年 10 月に化審法の第一種特定化学物質に指定され、製造・輸入が原則禁止されることになった。

また、PFOS の代替物質では、ペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS) とその塩および関連物質が、POPs 条約による規制対象物質について検討を行う残留有機汚染物質検討委員会 (POPRC) において、2022 年 6 月に廃絶対象物質へ追加されることが決定した。

加えて、2020 年 5 月に開催された中央環境審議会水環境部会 (第 49 回) において、「水質汚濁に係る人の

健康の保護に関する環境基準等の見直しについて (第 5 次答申)」²⁾が取りまとめられた。この答申を踏まえ、PFOS および PFOA は環境基準における人の健康の保護に関する要監視項目に位置づけられ、その指針値 (暫定) は合算値 50ng/L 以下とされている。さらに、2021 年 3 月に優先的に知見の集積を図るべき物質として PFHxS が要調査項目³⁾に位置付けられた。

当所では、2008 年度から PFAS の調査を継続して行っており、2022 年度は 8 月 30 日 (以下「夏季」で表記する。) 及び 1 月 25 日 (以下「冬季」で表記する。) に市内の定点 5 地点での継続調査を行った。さらに継続地点中、比較的高濃度の PFOS および PFOA が検出されている葭川の六方上流から動物公園への 5 地点 (六方上、事業所付近、暗渠、橋 3、橋 1) について、2021 年度に引続き併せて調査を行った。

また、一般廃棄物最終処分場について、千葉県が過去に実態調査を行っており⁴⁾、今回当所においても市が設置している一般廃棄物最終処分場の放流水について 2 月 27 日に調査を実施した。

2. 方法

2.1 測定地点

継続測定地点を図 1 に示す。本市の主要河川である鹿島川から下泉橋、葭川から動物公園と六方、花見川から汐留橋と八千代芦太の 5 地点を測定地点として選

び試料採取を行った。

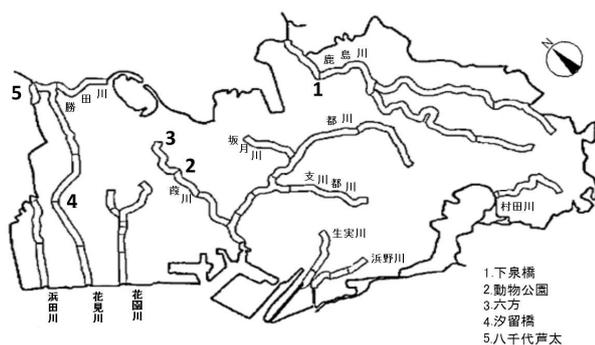


図1 測定地点

2021年度から追加した測定地点を図2に示す。比較的高濃度が検出されている六方上流から動物公園にかけて5地点(六方上、事業所付近、暗渠、橋3、橋1)を追加測定地点として選び試料採取を行った。

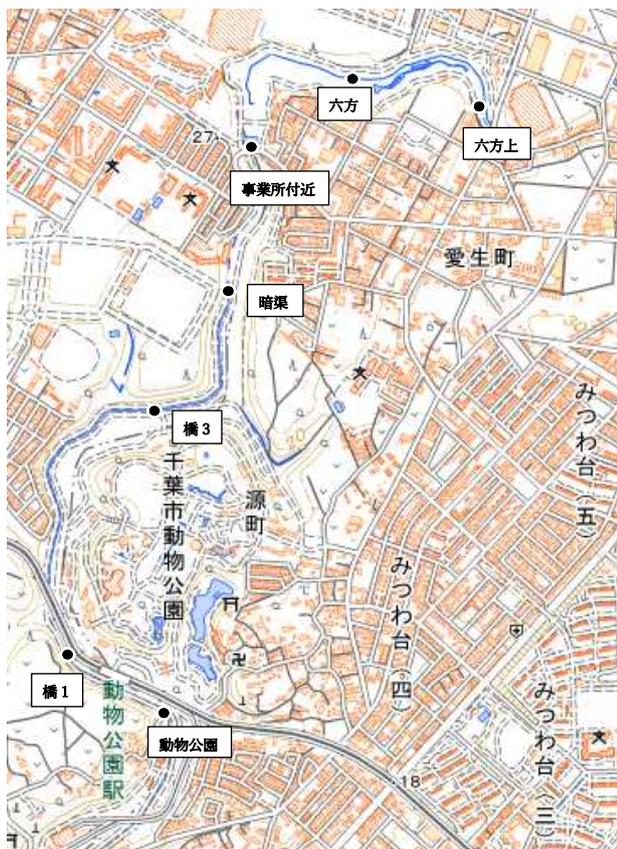


図2 測定地点(六方周辺) 出典: 国土地理院

一般廃棄物最終処分場については、市内の処分場4地点(A~D)を選定し放流水について試料採取を行った。

2.2 対象物質

対象物質は、Wellington Laboratories社製混合標準溶液PFAC-MXBに含まれるPFOAを含むペルフルオロカ

ルボン酸類(PFCAs)13物質、PFOSを含むペルフルオロアルキルスルホン酸類(PFASs)4物質の計17物質のうち、一定程度感度が得られた物質を対象とし、11物質とした(表1)。

表1 対象物質

	化合物名	分子式
PFBA	:Perfluorobutanoic acid	$CF_3(CF_2)_2COOH$
PFPeA	:Perfluoropentanoic acid	$CF_3(CF_2)_3COOH$
PFHxA	:Perfluorohexanoic acid	$CF_3(CF_2)_4COOH$
PFHpA	:Perfluoroheptanoic acid	$CF_3(CF_2)_5COOH$
PFOA	:Perfluorooctanoic acid	$CF_3(CF_2)_6COOH$
PFNA	:Perfluorononanoic acid	$CF_3(CF_2)_7COOH$
PFDA	:Perfluorodecanoic acid	$CF_3(CF_2)_8COOH$
PFUdA	:Perfluoroundecanoic acid	$CF_3(CF_2)_9COOH$
PFBS	:Perfluorobutane sulfonate	$CF_3(CF_2)_3SO_3H$
PFHxS	:Perfluorohexane sulfonate	$CF_3(CF_2)_5SO_3H$
PFOS	:Perfluorooctane sulfonate	$CF_3(CF_2)_7SO_3H$

2.3 試薬および器具

リン酸、酢酸アンモニウムは特級(和光純薬製)、メタノール、アセトニトリルはLC/MS用(和光純薬製)を用いた。純水はミリポア社製超純水製造装置により精製した水を使用した。前処理は、日本ウォーターズ社製固相抽出装置を使用し、固相カートリッジについては、Waters社製Oasis Wax Plus(225mg)を用いた。

2.4 標準液

標準原液は混合標準溶液PFAC-MXB17種(各 $2\mu\text{g/mL}$ メタノール溶液)に内標準物質としてラベル化体混合液MPFAC-MXA9種($2\mu\text{g/mL}$ メタノール溶液)を混合し、内標準物質が $2\mu\text{g/L}$ となるように70%メタノール/水混液で希釈定容し、0.02から $100\mu\text{g/L}$ までの検量線用標準液を作成した。

2.5 試料の前処理

千葉県の方法^{5), 6)}を参考にし、以下のとおり前処理を行った。

採取した試料1000mLをリン酸(1+4)でpH3に調整後、内標準物質を添加し、固相カートリッジに10mL/minで通液した。全量通液後、試料容器を純水および70%メタノール水溶液で洗浄し、それぞれこの洗浄液を固相カートリッジに通液した。この固相カートリッジを1500rpmで10分間遠心分離した後、10分間窒素吹付けを行い、乾燥させた。その後、1%アンモニア/メタノール溶液5mLを通して溶出させ、これを窒素吹付けにより0.2mLまで濃縮した後、90%メタノール水溶液を加え1mLとし、試験溶液とした。

2.6 測定装置および測定条件

測定はLC/MS/MS(Waters Quattro Micro API)により行い、分離カラムはWaters社製Atlantis T3($3\mu\text{m}$ 、

2.1×150mm) を使用し、10mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液とアセトニトリルでグラジエント分析を行った。測定条件は第 5 報に準じた。

3. 結果および考察

3.1 実態調査結果

継続測定地点における PFAS の測定結果を表 2 に、また、PFOS および PFOA の地点別経年変化を表 3 および図 3 に示す。なお、PFOS および PFOA の分岐異性体については、国の通知⁷⁾ の別添留意事項に基づき、直鎖体と分岐異性体の感度は同等であると仮定して、直鎖体の標準品で作成した検量線により分岐異性体を定量した。(なお、後述の各調査も同様である)

鹿島川と花見川では、PFOS および PFOA 濃度は概ね横ばいで、例年同様葭川の調査地点と比較して、低濃度の傾向であった。葭川では、昨年度と同様に、他の調査地点と比較して、六方上を除く全地点で高濃度の PFOS または PFOA が検出された。

PFOS 及び PFOA それぞれの分岐異性体の濃度比率を表 4 に示す。要監視項目の PFOS 及び PFOA (合算値) については、事業所付近において 84ng/L (冬季)、暗渠において 91ng/L (冬季)、橋 3 において 62ng/L (冬季)、橋 1 において 52ng/L (夏季) と、計 4 地点において指針値である 50ng/L を超過していた。

PFOA の異性体比率は、夏季において、最高値が汐留及び八千代の 13%、最低値は六方の 7% となり、冬季において、最高値が汐留の 14%、最低値は六方の 6% と地点ごとのばらつきや大きな季節変動は無かった。

PFOS の異性体比率は、夏季において、最高値が事業所付近及び暗渠の 22%、最低値は動物公園他 3 地点の 0% となり、冬季において、最高値が八千代の 34%、最低値は下泉の 18% となった。夏季よりも冬季においてより高い比率となった。

一般廃棄物最終処分場における PFAS の測定結果を表 5 に示す。要監視項目の PFOS 及び PFOA は、放流水では指針値の超過は無かった。

PFOS 及び PFOA それぞれの分岐異性体の濃度比率を表 6 に示す。また、各地点における PFAS の組成比率を図 4 に示す。放流水を比較すると、処分場 A では PFHxA、処分場 B では PFPeA、処分場 C では PFBA、処分場 D では PFHpA の割合が最も多かった。

3.2 考察

要監視項目の PFOS 及び PFOA が高濃度である葭川について、PFOS は六方および六方上では低く事業所付近または暗渠で最高値となり、流れに従って低下することが確認できた。この結果は昨年度と同様の傾向を示

している。このことから、検出される要因の更なる究明につなげていく予定である。

一方、PFOA は六方上では低く六方で最高値となり、事業所付近での濃度上昇は確認されずに、流れに従って低下することが確認できた。この結果は昨年度と同様の傾向を示しており、PFOS とは原因が異なることを示唆している。

PFHxS は近年の調査と同様の濃度が検出され、PFOS 同様に六方及び六方上では低い値であり、夏季は事業所付近で、冬季は暗渠で最高濃度が検出され、流れに従って低下することが確認できた。

さらに、分岐異性体について葭川の各地点における PFOA の比率は六方と動物公園が同程度であり、発生源等が同じものである可能性を示唆している。また、PFOS では事業場付近と動物公園が同程度であったことから、これについても発生源等が同じものである可能性を示唆している。

高濃度の地点が概ね絞り込め、物質ごとに違う原因であることが推測できたことから、今後、国や自治体の調査結果等を活用して新たな方向性を検討する。

有機フッ素化合物は、国際的に廃絶に向けた取組が進められていくこととなるため、その代替物質も含めて引き続き市域における実態把握に努めていく。

また、米国環境保護庁が 2023 年 3 月 14 日に新たな飲料水の基準値案を公表したことから、国内の動向も注視しつつ、分析にあたり定量下限値引き下げ等の検討も行っていく。

文 献

- 1) J. P. Giesy, K. Kannan: Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in wildlife, *Environ. Sci. Technol.*, 35 : 2001, 1339-1342.
- 2) 中央環境審議会「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の見直しについて (第 5 次答申)」令和 2 年 5 月 28 日
- 3) 環境省水・大気環境局水環境課長通知「ペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS) について」令和 3 年 3 月 26 日
- 4) 吉澤正ら「一般廃棄物最終処分場の浸出水中の有機フッ素化合物およびその水処理」: *Journal of Japan Society on Water Environment* Vol.34, No.7, pp.95-101 (2011)
- 5) 栗原正憲ら「海水中 PFCs の前処理、測定条件の検討」: 千葉県環境研究センター年報、8 号 : 2010, 185-192

- 6) 清水明ら「千葉県港湾部における有機フッ素化合物の実態」:千葉県環境研究センター年報、8号:2010, 193-198
- 7) 環境省水・大気環境局長「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について（通知）」令和2年5月28日

表2 調査結果

採水日：2022.8.30(夏季) (ug/L)

河川名	地点名	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFOA (異性体)	PFNA	PFDA	PFUdA	PFBS	PFHxS	PFOS	PFOS (異性体)	合算値 (PFOS, PFOA)	合計値
鹿島川	下泉	3.7	3.3	4.5	2.3	11	1.2	1.0	<0.1	<0.1	0.94	0.53	<0.1	<0.1	12	29
	動物公園	3.1	2.2	3.0	2.3	12	1.1	2.9	0.21	<0.1	0.65	4.2	20	<0.1	33	52
	橋1	4.4	5.1	4.4	3.3	18	1.7	4.5	0.60	4.2	1.1	5.3	26	6.4	52	85
葭川	橋3	4.8	7.0	4.7	3.4	17	1.4	4.1	0.35	0.14	1.4	6.0	30	7.7	56	88
	暗渠	4.1	7.5	6.7	5.2	26	2.5	5.2	0.28	<0.1	1.3	7.8	33	9.2	71	109
	事業所付近	4.3	6.0	5.2	4.4	24	2.1	4.8	0.36	0.13	1.2	8.2	32	9.0	67	102
	六方	4.1	2.4	3.4	3.3	30	2.2	5.5	0.14	<0.1	0.59	1.7	0.9	<0.1	33	54
花見川	六方上	2.6	1.8	2.3	1.4	3.9	0.52	1.3	0.33	0.38	0.52	0.43	<0.1	<0.1	4.5	15
	汐留	3.9	2.7	4.0	1.8	6.1	0.87	1.9	0.37	0.20	0.70	0.57	1.8	<0.1	8.7	25
	八千代芦太	3.2	2.1	2.6	1.8	6.7	1.0	1.1	0.23	<0.1	0.72	0.29	0.8	<0.1	8.5	21

採水日：2023.1.25 (冬季) (ug/L)

河川名	地点名	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFOA (異性体)	PFNA	PFDA	PFUdA	PFBS	PFHxS	PFOS	PFOS (異性体)	合算値 (PFOS, PFOA)	合計値
鹿島川	下泉	4.7	3.3	5.0	1.8	8.6	0.91	1.0	0.20	<0.1	0.64	0.68	0.64	0.14	10	28
	動物公園	3.6	1.8	3.1	1.3	10	0.94	2.6	0.15	<0.1	0.27	2.9	21	7.3	39	55
	橋1	3.4	2.0	3.2	2.9	12	1.0	3.9	0.32	<0.1	0.7	3.7	28	10	50	71
葭川	橋3	4.3	2.5	3.9	2.7	16	1.4	6.9	0.32	<0.1	0.4	4.2	34	11	62	87
	暗渠	5.7	3.4	5.4	2.8	25	2.3	7.1	0.33	<0.1	1.1	5.7	47	17	91	122
	事業所付近	5.3	2.4	3.9	2.3	19	1.7	5.8	0.32	<0.1	1.3	2.5	48	15	84	108
	六方	6.2	2.9	4.3	3.3	29	2.0	6.2	0.21	<0.1	0.45	1.8	1.7	0.78	34	59
花見川	六方上	6.8	4.2	4.8	0.7	3.3	0.31	1.4	0.57	<0.1	0.52	0.76	0.80	0.19	4.6	24
	汐留	5.3	2.7	4.4	1.3	7.5	1.2	1.1	0.14	<0.1	0.60	0.79	2.3	0.64	12	28
	八千代芦太	2.3	1.2	2.4	1.6	5.3	0.73	3.3	0.23	<0.1	0.36	0.56	1.3	0.68	8.1	20

表3 経年変化

(ng/L)

PFOS	2013夏	2013冬	2014夏	2014冬	2015夏	2015冬	2016夏	2016冬	2017夏	2017冬	2018夏	2018冬	2019夏	2019冬	2020夏	2020冬	2021冬	2022夏	2022冬
下泉	0.90	0.60	1.4	9.0	0.60	0.60	0.80	8.9	0.20	0.30	0.90	0.80	0.10	0.50	-	<0.4	0.98	<0.1	0.64
動物公園	4.2	4.4	12	11	23	8.9	27	5.0	7.9	11	22	16.6	34	16	4.5	25	45	20	21
六方	0.60	1.4	1.1	1.2	1.1	0.90	1.3	<0.4	0.90	0.5	1.2	1.0	1.4	0.60	-	1.4	1.9	0.9	1.7
汐留	2.5	2.7	3.5	3.0	4.1	4.3	4.8	2.9	0.70	3.3	2.6	1.9	2.8	2.9	-	1.1	2.8	1.8	2.3
八千代芦太	2.6	2.0	1.9	2.5	4.2	3.0	2.0	2.1	3.3	2.0	3.4	1.8	3.8	1.6	-	1.6	2.4	0.9	1.3

PFOA	2013夏	2013冬	2014夏	2014冬	2015夏	2015冬	2016夏	2016冬	2017夏	2017冬	2018夏	2018冬	2019夏	2019冬	2020夏	2020冬	2021冬	2022夏	2022冬
下泉	7.2	6.4	8.4	6.6	6.9	6.3	7.4	15	6.7	7.3	9.0	7.8	5.3	7.7	-	7.5	8.0	11	10
動物公園	14	16	18	19	25	14	26	23	16	15	18	19	14	14	13	11	14	12	12
六方	19	27	38	33	30	39	50	50	59	40	77	65	23	30	-	62	32	30	31
汐留	8.0	8.1	8.4	8.3	7.4	7.2	8.0	8.5	2.2	11	5.4	5.9	5.0	7.5	-	7.4	6.8	6.1	9.3
八千代芦太	4.6	9.7	4.0	14	11	7.8	3.9	9.3	5.2	5.9	10	6.7	7.3	7.8	-	8.6	6.1	6.7	7.1

PFHxS	2013夏	2013冬	2014夏	2014冬	2015夏	2015冬	2016夏	2016冬	2017夏	2017冬	2018夏	2018冬	2019夏	2019冬	2020夏	2020冬	2021冬	2022夏	2022冬
下泉	0.50	0.50	0.60	0.90	0.70	0.60	0.50	1.3	0.50	0.60	0.63	0.45	0.50	0.50	-	0.64	0.47	0.53	0.68
動物公園	11	10	24	12	16	8.4	12	9.4	10	5.7	11	7.9	7.4	5.3	3.1	8.2	3.2	4.2	2.9
六方	0.50	1.1	0.90	1.3	1.2	1.2	1.0	1.8	2.2	1.4	2.3	1.8	1.2	1.3	-	2.8	1.7	1.7	1.8
汐留	0.40	0.50	0.90	0.80	0.80	1.2	1.5	0.60	0.20	0.40	1.0	0.90	0.90	0.90	-	0.96	0.5	0.57	0.79
八千代芦太	0.40	0.40	0.30	0.60	0.60	0.20	0.40	1.0	1.0	0.90	0.63	0.43	0.50	0.40	-	0.54	0.42	0.29	0.56

※2020夏は、7日間連続調査の平均値

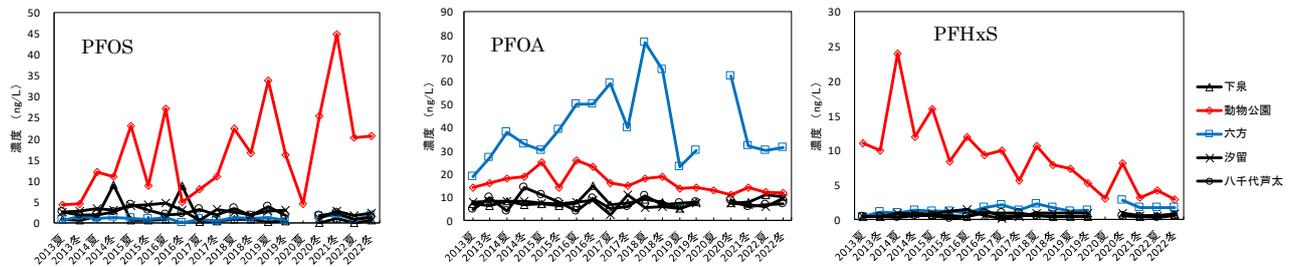


図3 経年変化

表4 PFOS及びPFOAの分岐異性体の比率

採水日：2022.8.30(夏季) (ng/L)

河川名	地点名	PFOA	PFOA (異性体)	比率 (%)	PFOS	PFOS (異性体)	比率 (%)	合算値 (PFOS, PFOA)
鹿島川	下泉	11	1.2	10	<0.1	<0.1	-	12
	動物公園	12	1.1	8	20	<0.1	0	33
葎川	橋1	18	1.7	9	26	6.4	20	52
	橋3	17	1.4	8	30	7.7	20	56
	暗渠	26	2.5	9	33	9.2	22	71
	事業所付近	24	2.1	8	32	9.0	22	67
	六方	30	2.2	7	0.9	<0.1	0	33
	六方上	3.9	0.52	12	<0.1	<0.1	-	4.5
花見川	汐留	6.1	0.87	13	1.8	<0.1	0	8.7
	八千代芦太	6.7	1.0	13	0.8	<0.1	0	8.5

採水日：2023.1.25（冬季） (ng/L)

河川名	地点名	PFOA	PFOA (異性体)	比率(%)	PFOS	PFOS (異性体)	比率(%)	合算値 (PFOS, PFOA)
鹿島川	下泉	8.6	0.91	10	0.64	0.14	18	10
	動物公園	10	0.94	9	21	7.3	26	39
葭川	橋1	12	1.0	8	28	10	26	50
	橋3	16	1.4	8	34	11	25	62
	暗渠	25	2.3	9	47	17	26	91
	事業所付近	19	1.7	8	48	15	24	84
	六方	29	2.0	6	1.7	0.78	31	34
	六方上	3.3	0.31	9	0.80	0.19	19	4.6
花見川	汐留	7.5	1.2	14	2.3	0.64	22	12
	八千代芦太	5.3	0.73	12	1.3	0.68	34	8.1

表5 処分場調査結果

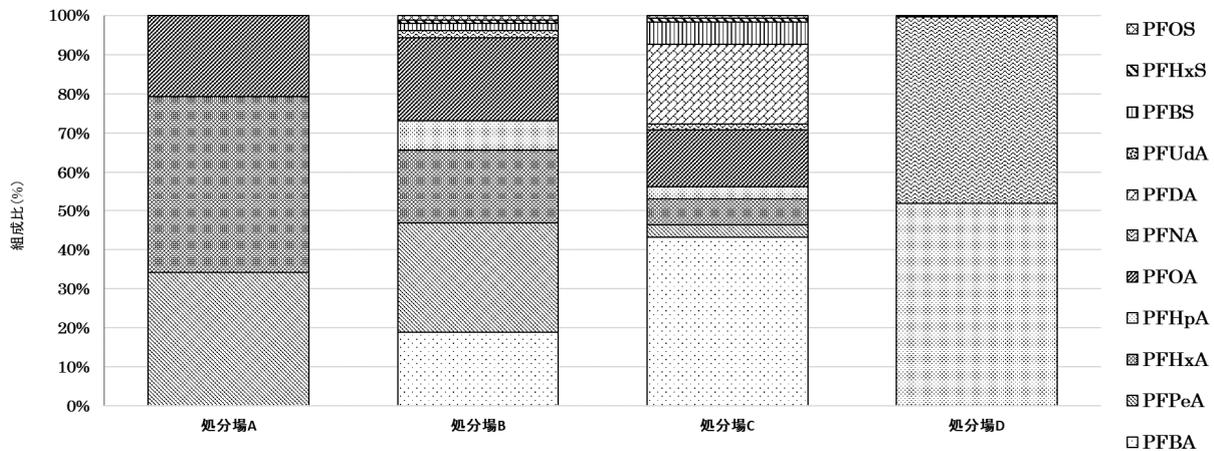
採水日：2023.2.27(月) (ng/L)

地点名	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFOA (異性体)	PFNA	PFDA	PFUdA	PFBS	PFHxS	PFOS	PFOS (異性体)	合算値 (PFOS, PFOA)	合計値
処分場A	<0.02	0.17	0.22	<0.02	0.10	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.12	0.5
処分場B	35	52	35	14	35	4.0	3.5	0.03	<0.02	3.5	1.5	1.3	0.77	41	184
処分場C	4.5	0.33	0.71	0.34	1.1	0.39	0.2	2.1	<0.02	0.59	0.11	0.08	<0.02	1.6	10
処分場D	<0.02	0.04	<0.02	21	0.02	<0.02	20	0.14	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.04	41

表6 処分場におけるPFOS及びPFOAの分岐異性体の比率

採水日：2023.2.27(月) (ng/L)

地点名	PFOA	PFOA (異性体)	比率(%)	PFOS	PFOS (異性体)	比率(%)	合算値 (PFOS, PFOA)
処分場A	0.10	<0.02	0	<0.02	<0.02	-	0.12
処分場B	35	4.0	10	1.3	0.77	36	41
処分場C	1.1	0.39	26	0.08	<0.02	0	1.6
処分場D	0.02	<0.02	0	<0.02	<0.02	-	0.04



※ PFOS と PFOA は、直鎖体と分岐異性体の合算

図4 処分場におけるPFASの組成比